

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年8月25日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/077775 A1

(51) 国際特許分類⁷:
B29C 51/12, 63/04, 65/40

B65D 39/18, 39/04,

Osaka (JP). 内山工業株式会社 (UCHIYAMA MANUFACTURING CORP.) [JP/JP]; 〒7028004 岡山県岡山市江並338番地 Okayama (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/001806

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2005年2月8日 (08.02.2005)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸重信 (KISHI, Shigenobu) [JP/JP]; 〒1078430 東京都港区元赤坂一丁目2-3 サントリー株式会社 東京支社内 Tokyo (JP). 岡本勝 (OKAMOTO, Masaru) [JP/JP]; 〒7028004 岡山県岡山市江並338番地 内山工業株式会社内 Okayama (JP). 藤本勝也 (FUJIMOTO, Katsuya) [JP/JP]; 〒7028004 岡山県岡山市江並338番地 内山工業株式会社内 Okayama (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-036540 2004年2月13日 (13.02.2004) JP

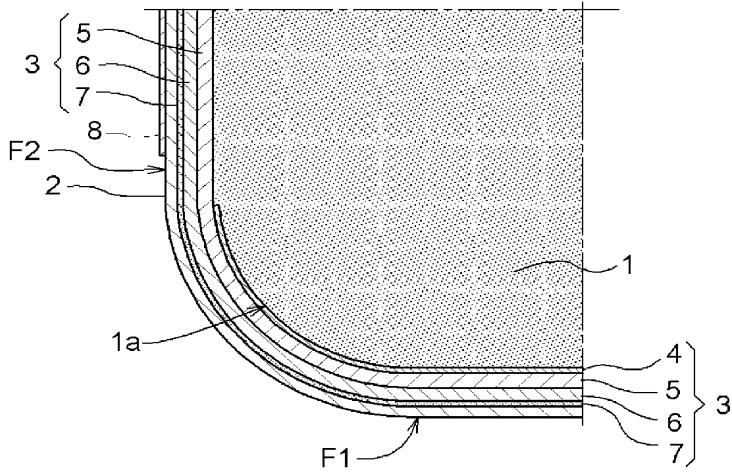
(74) 代理人: 北村修一郎 (KITAMURA, Shuichiro); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サントリー株式会社 (SUNTORY LIMITED) [JP/JP]; 〒5308203 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目1番40号

[続葉有]

(54) Title: PLUG FOR CONTAINER AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 容器用栓とその製法



WO 2005/077775 A1

(57) Abstract: A plug for a container capable of securely preventing, in addition to the adverse effect of a core such as a cork, an adverse effect by the entry of various types of odors from the outside of the container and the absorption/adsorption of the flavor of contents and a method of manufacturing the plug for the container. In the plug for the container having the liquid-contact surface (F1) and the outer peripheral surface (F2) of the core (1) coated with a film, the polyester film (2) is adhered to the core (1) through a polyethylene adhesive layer (3), and the thickness of the adhesive layer (3) is 80 to 300 μ m at the center portion of the liquid-contact surface (F1), 70 to 100 μ m at the portion of the outer peripheral surface (F2) near the liquid-contact surface, and 30 μ m or thicker on the entire surface of the liquid-contact surface (F1). In the method, a polyethylene film having a portion corresponding to the liquid-contact surface (F1) formed thicker than the other portions is used as the adhesive layer (3) for adhering the polyester film to the core (1), the core (1) is press-fitted, in a heated state, into the polyester film and extended, and the polyester film is adhered to the core (1) through the polyethylene film.

(57) 要約: コルクなどのコアからの悪影響に加えて、容器外からの各種臭いの侵入および内容物の香味の吸収による悪影響も確実に防止し得る容器用栓とその製法を提供する。コア1の接液面F1および外周面F

[続葉有]



- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

2が皮膜により被覆されている容器用栓とその製法で、ポリエステル系皮膜2が、ポリエチレン系接着層3を介してコア1に接着されて、接着層3の層厚が、接液面F1の中央部位で80～300μm、外周面F2の接液面寄りの部位で70～100μm、接液面F1の全面で30μm以上の容器用栓と、ポリエステル系フィルムをコア1に接着する接着層3として、接液面F1に対応する部分が他の部分よりも厚いポリエチレン系フィルムを使用し、ポリエステル系フィルムに対して加熱した状態でコア1を圧入して延伸させ、ポリエステル系フィルムとコア1とをポリエチレン系フィルムを介して接着する製法である。

明 細 書

容器用栓とその製法

技術分野

[0001] 本発明は、弾性体からなるコアの接液面および接液面に連なる外周面が、合成樹脂製の皮膜により被覆されて形成されている容器用栓とその製法に関する。

背景技術

[0002] 例えば、ウイスキーやワインの容器に使用する栓としては、従来、適当粒度に整粒したコルク粒に接着剤を混合した後、これを加熱加圧して圧搾コルク板または圧搾コルク材を形成し、これを抜き加工または切断加工して所望の形状にした圧搾コルク栓や、天然のコルク栓が多用されている。

しかし、従来のコルク栓では、ワックスやシリコーンオイルなどによる表面処理は施されているが、コルクが剥き出しの状態にある。そのため、コルクがトリクロロアニソール(TCA)を始めとしたカビ臭原因物質で汚染されている場合、それらが容器内のウイスキーやワインの中に移行して内容物の味覚を損なうおそれがあり、また、コルクダストが内容物中に落下するおそれもある。

さらに、内容物がコルクの細胞に染み込んでコルク栓の外表面が変色したり、内容物がアルコールを含有している場合、コルク成分のリグニンやスペリンがアルコールに移行することにより、コルク栓の「痩せ」を生じて、物理的強度や密封性の低下をもたらすおそれがある。

[0003] そこで、天然コルクや圧搾コルクを栓のコアとし、そのコルク製コアの接液面および接液面に連なる外周面を合成樹脂製皮膜で被覆した容器用栓が提案された(例えば、特許文献1参照)。

また、コルク製コアの接液面および接液面に連なる外周面をポリエチレン製皮膜で被覆し、さらに、そのポリエチレン製皮膜のうち、接液面部分のみをポリエチレンテレフタレート製の円形シートで被覆した容器用栓も提案された(例えば、特許文献2参照)。

[0004] 特許文献1:実開昭59-112746号公報

特許文献2:特許第2973249号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] これらの従来技術によれば、コルクに含まれているトリクロロアニソールの内容物中の移行やコルクダストの落下などの上記問題点は防止できるものの、特許文献1に記載の従来技術では、それ以上の問題提起も解決手段の開示もない。また、特許文献2に記載の従来技術では、容器外から各種の臭いの侵入または内容物の香味の吸収着により内容物の香味を損なう可能性がある。
- [0006] すなわち、特許文献2に記載の従来技術によれば、コアの接液面はポリエチレンテレフタレート製のシートで被覆されているが、コアの外周面、つまり、容器の口の内周面に接する部分はポリエチレン製皮膜で被覆されている。ポリエチレンはポーラスであり、臭いを吸収着する特性があるため、例えば、倉庫や押入れなどに保管しておくと、その環境中にあるTCAを始めとするカビ臭原因物質、防虫剤に含まれるナフタリンなどの臭い成分が容器の口の内周面と栓との間を通してポリエチレンに吸収着され、時間の経過に伴って内容物の味覚に悪影響を与える、反対に内容物の香味がポリエチレンに吸収着されることで、内容物の味覚に悪影響を与える可能性がある。この点に改良の余地がある。
- [0007] また、容器用の栓には、当然のことながら、容器の口に挿入した際、内容物の漏出を完全に防止する機能が要求される。ところが、上記問題点を解決するため、コア外周面にポリエチレンテレフタレート製皮膜を単に被せるだけでは、例えばコアとしてコルクを用いた場合、コルクに対するポリエチレンテレフタレート製皮膜の接着性は必ずしも良好ではなく、容器の口への挿入によってコアが縮径すると、外側に被せたポリエチレンテレフタレート製皮膜に「しわ」が寄る。そして、その「しわ」が原因となって内容物が漏出することになる。
- [0008] 本発明は、このような従来の問題点に着目したもので、その目的は、コルクなどのコアからの悪影響に加えて、容器外からの各種臭いの侵入および内容物の香味の吸収着による悪影響も確実に防止し得る容器用栓とその製法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の第1の特徴構成は、弾性体からなるコアの接液面および接液面に連なる外周面が、合成樹脂製の皮膜により被覆されて形成されている容器用栓であって、前記皮膜がポリエステル系樹脂またはポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系皮膜であり、そのポリエステル系皮膜が、ポリエチレン系樹脂またはポリエチレン系樹脂を主成分とするポリエチレン系接着層を介して前記コアの接液面および外周面に接着されていて、前記ポリエチレン系接着層の層厚が、前記接液面の中央部位において80～300 μm 、前記外周面のうちの接液面寄りの外周部位において70～100 μm であり、さらに、前記接液面の全面において30 μm 以上の層厚を有するところにある。
- [0010] 本発明の第1の特徴構成によれば、弾性体からなるコアの接液面および接液面に連なる外周面が、ポリエステル系樹脂またはポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系皮膜により被覆されているので、たとえコアとしてコルクを使用しても、コルクに含まれているトリクロロアニソールの移行により内容物の味覚を損なうなど、コアからの悪影響を受けたり、コア自体へ悪影響を及ぼしたりするおそれがない。さらに、ポリエステル系樹脂は、ポリエチレンと異なり、臭いを吸収着する特性がないので、容器外からの各種臭いの侵入および内容物の香味の吸収着による内容物への悪影響も防止することができる。
- [0011] そして、そのポリエステル系皮膜が、ポリエチレン系樹脂またはポリエチレン系樹脂を主成分とするポリエチレン系接着層を介してコアの接液面および外周面に接着されているので、コアとポリエステル系皮膜が、ポリエチレン系接着層を介して完全に一体化された状態となり、容器の口への挿入によってコアが縮径しても、ポリエステル系皮膜がコアに追随して同じように縮んで「しわ」の発生が回避される。
- それに加えて、ポリエチレン系接着層の層厚が、コアの接液面の中央部位において80～300 μm 、コアの外周面のうちの接液面寄りの外周部位において70～100 μm であり、さらに、接液面の全面において30 μm 以上の層厚を有するので、後に詳しく説明するように、たとえコアとしてコルクを使用し、そのコルク製コアの表面、特に接液面にコルク独特の微小な凹入部があつても、その凹入部に起因するポリエステル系皮膜へのピンホールの発生が回避され、かつ、コアの外周面における「しわ」

の発生も確実に回避される。

- [0012] その結果、容器用栓に必要な機能を損ねることなく、コアの接液面および外周面をポリエステル系皮膜で被覆することが可能となり、上述したようにコアからの悪影響に加えて、容器外からの各種臭いの侵入および内容物の香味の吸収着による内容物への悪影響も防止できる。また、ポリエステル系樹脂のアルコールバリア特性により、たとえ内容物にアルコールが含まれていても、コア材成分のアルコールへの移行を防止し、コア材の体積減少を防ぐことが可能となる。
- [0013] なお、ここで言う「ポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系皮膜」とは、例えば、ポリエステル系樹脂が50重量%以上含まれていることを意味するのではなく、上述した作用効果を期待できるに足る程度、ポリエステル系樹脂が含まれていればよいことを意味する。「ポリエチレン系樹脂を主成分とするポリエチレン系接着層」についても同様で、上述した作用効果を期待できるに足る程度、ポリエチレン系樹脂が含まれていればよく、以下においても同様である。
- [0014] 本発明の第2の特徴構成は、上述した容器用栓において、前記中央部位におけるポリエチレン系接着層が、前記外周部位におけるポリエチレン系接着層よりも $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上厚い層厚を有するところにある。
- [0015] 本発明の第2の特徴構成によれば、接液面の中央部位におけるポリエチレン系接着層が、外周部位におけるポリエチレン系接着層よりも $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上厚い層厚を有するので、後述する実験結果から明らかなように、このような条件を満たす限り、たとえコアの表面に微小な凹入部があっても、その凹入部に起因するポリエステル系皮膜へのピンホールの発生とコアの外周面における「しわ」の発生がより一層確実に回避される。
- [0016] 本発明の第3の特徴構成は、上述した容器用栓において、前記接液面におけるポリエチレン系接着層が2層からなり、前記外周面におけるポリエチレン系接着層が1層からなるところにある。
- [0017] 本発明の第3の特徴構成によれば、接液面におけるポリエチレン系接着層が2層からなるので、たとえコアの接液面に微小な凹入部があっても、内側のポリエチレン系接着層が凹入部に入り込み、外側のポリエチレン系接着層が本来の接着層として機

能する。したがって、接液面においてポリエステル系皮膜へのピンホールの発生を回避しながら、ポリエステル系皮膜をコアの接液面へ確実に接着することができる。

そして、コアの外周面におけるポリエチレン系接着層が1層からなるため、コアの外周面において「しわ」の発生を回避しながら、ポリエステル系皮膜をコアの外周面へ確実に接着することができる。

[0018] 本発明の第4の特徴構成は、上述した容器用栓において、前記ポリエステル系皮膜がポリエチレンテレフタレート製皮膜であるところにある。

[0019] 本発明の第4の特徴構成によれば、ポリエステル系皮膜がポリエチレンテレフタレート製皮膜であり、ポリエチレンテレフタレートはバリア性が非常に高いので、コアからの悪影響を受けたり、コア自体へ悪影響を及ぼすおそれをお一層抑えることが可能となる。

[0020] 本発明の第5の特徴構成は、弾性体からなるコアの接液面および接液面に連なる外周面が、合成樹脂製の皮膜により被覆されて形成されている容器用栓の製法であつて、前記皮膜としてポリエステル系樹脂またはポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系フィルムを使用し、そのポリエステル系フィルムを張って、かつ、加熱した状態で前記コアを圧入して延伸させ、前記ポリエステル系フィルムと前記コアの接液面および外周面とを前記接液面に対応する部分が他の部分よりも厚いポリエチレン系樹脂またはポリエチレン系樹脂を主成分とするポリエチレン系接着層を介して接着して製造するところにある。

[0021] 本発明の第5の特徴構成によれば、弾性体からなるコアの接液面および接液面に連なる外周面が、ポリエステル系樹脂またはポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系フィルムにより被覆されるので、上記第1の特徴構成において述べたように、容器外からの各種臭いの侵入および内容物の香味の吸収着による内容物への悪影響を防止することができる。

そして、そのポリエステル系フィルムを張って、かつ、加熱した状態でコアを圧入して延伸させ、ポリエステル系フィルムとコアの接液面および外周面とをポリエチレン系樹脂またはポリエチレン系樹脂を主成分とするポリエチレン系接着層を介して接着するので、容器用栓の皮膜となるポリエステル系フィルムは、コアの接液面および外周

面に対して密着した状態で強固に接着される。

それに加えて、ポリエステル系フィルムをコアに接着するためのポリエチレン系接着層は、コアの接液面に対応する部分が他の部分よりも厚いので、上述したように、たとえコアの接液面に微小な凹入部があつても、接液面に対応するポリエチレン系接着層の一部が凹入部に入り込むだけで済み、皮膜となるポリエステル系フィルムは、接液面におけるピンホールの発生も、また、外周面における「しわ」の発生もなく、コアに対して強固に接着される。

- [0022] その結果、上記第1の特徴構成において述べたように、容器用栓に必要な機能を損ねることなく、コアの接液面および外周面をポリエステル系樹脂またはポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系皮膜で被覆することが可能となる。したがって、コアからの悪影響に加えて、容器外からの各種臭いの侵入および内容物の香味の吸収着による内容物への悪影響も防止できる。また、ポリエステル系樹脂のアルコールバリア特性により、たとえ内容物にアルコールが含まれていても、コア材成分のアルコールへの移行を防止し、コア材の体積減少を防ぐことが可能となる。
- [0023] 本発明の第6の特徴構成は、上述した容器用栓の製法において、前記皮膜としてその内面に皮膜側ポリエチレン系接着形成層を接着したポリエステル系皮膜を使用し、前記コアとしてその接液面および外周面にコア側ポリエチレン系接着形成層を接着したコアを使用して、前記皮膜側とコア側とのポリエチレン系接着形成層を一体的に熱融着させて前記ポリエチレン系接着層を形成して製造するところにある。
- [0024] 本発明の第6の特徴構成によれば、皮膜としてその内面に皮膜側ポリエチレン系接着形成層を接着したポリエステル系皮膜を使用し、コアとしてその接液面および外周面にコア側ポリエチレン系接着形成層を接着したコアを使用して、前記皮膜側とコア側とのポリエチレン系接着形成層を一体的に熱融着させてポリエチレン系接着層を形成するので、コアとポリエステル系皮膜との接着が一層確実となる。

例えば、コアとして天然コルクや圧搾コルクを使用する場合、コルクに対するポリエステル系樹脂の接着性は必ずしも良好ではないが、コルク製コアとポリエステル系皮膜とに予めポリエチレン系接着形成層を接着しておいて、両接着形成層を一体的に熱融着させることで、たとえコアがコルク製であつても、コアとポリエステル系皮膜との

接着は確実なものとなる。

- [0025] 本発明の第7の特徴構成は、上述した容器用栓の製法において、前記コア側ポリエチレン系接着形成層が、前記接液面に対応する第1フィルムと前記接液面および外周面に対応する第2フィルムとの少なくとも2枚のフィルムからなるところにある。
- [0026] 本発明の第7の特徴構成によれば、コア側ポリエチレン系接着形成層が、接液面に対応する第1フィルムと接液面および外周面に対応する第2フィルムとの少なくとも2枚のフィルムからなるので、たとえコアの接液面に微小な凹入部があつても、第1フィルムが凹入部に入り込み、第2フィルムが本来の接着層として機能するため、接液面においてポリエステル系皮膜へのピンホールの発生を回避し、かつ、コアの外周面において「しわ」の発生を回避しながら、ポリエステル系皮膜をコアの外周面へ確実に接着することができる。
- [0027] 本発明の第8の特徴構成は、上述した容器用栓の製法において、前記コアの接液面に前記第1フィルムを接着した後、前記コアの接液面と外周面に前記第2フィルムを接着することで前記コア側ポリエチレン系接着形成層を形成するところにある。
- [0028] 本発明の第8の特徴構成によれば、まず、コアの接液面に第1フィルムを接着するので、接液面に対する第1フィルムの位置決めが確実となり、その後、第1フィルムを接着したコアに第2フィルムを接着するので、コア側ポリエチレン系接着形成層の形成を確実にすることができます。さらに、第1フィルムと第2フィルムの接着部が、コア側ポリエチレン系接着形成層と皮膜側ポリエチレン系接着形成層の熱融着部に現れなければ、前記皮膜側とコア側とのポリエチレン系接着形成層は、より一体的に熱融着される。その結果、コアとポリエステル系皮膜との接着は一層確実なものとなる。
- [0029] 本発明の第9の特徴構成は、上述した容器用栓の製法において、前記皮膜としてその内面に前記皮膜側ポリエチレン系接着形成層をドライラミネート法にて接着したポリエステル系皮膜を使用するところにある。
- [0030] 本発明の第9の特徴構成によれば、皮膜としてその内面に皮膜側ポリエチレン系接着形成層をドライラミネート法にて接着したポリエステル系皮膜を使用するので、ポリエステル系皮膜と皮膜側ポリエチレン系接着形成層との接着は、確実かつ強固なものとなる。その結果、ポリエステル系皮膜とコアとの接着を確実かつ強固なものとするこ

とができる。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明による容器用栓とその製法につき、実施の形態を図面に基づいて説明する。なお、本発明は以下の実施の形態および図面に記載される構成に限定されるものではない。

本発明の容器用栓は、ウイスキーやワインなどの各種のアルコール飲料をはじめとして、その他の飲料や化粧品などのような液体を収納するガラスや陶器製容器の口を開鎖するためのものである。例えば、ウイスキー用の栓であれば、図1および図2に示すように、先端部に面取り1aを有し、かつ、内側に取り付け穴1bを有する断面円形のコア1が、弾性体の一例である天然コルクや圧搾コルクにより形成されていて、そのコア1の接液面F1と接液面F1に連なる外周面F2が、後述の実験結果において示すように、8～20 μm程度の厚みを有するポリエステル系樹脂の一例であるポリエチレンテレフタレート(PET)製の皮膜2により被覆されて構成されている。

[0032] コア1を被覆する皮膜2としては、ポリエチレンテレフタレートのうちでも、1,4-シクロヘキサンジメタノールやイソフタル酸などの第3成分との共重合により結晶化しないように処理された非結晶性の比較的柔軟性のあるポリエチレンテレフタレートを使用するのが好ましく、そのポリエチレンテレフタレート製皮膜2が、接着層3を介してコア1の接液面F1と外周面F2の全面にわたって接着されている。

接着層3は、主としてポリエチレン系接着層からなり、図3に示すように、コア1の接液面F1においては、コア1側から内側ポリエチレン接着性フィルム4、外側ポリエチレン接着性フィルム5、ポリエチレンフィルム6からなり、また、外周面F2においては、接液面F1から内側ポリエチレン接着性フィルム4を除いた状態、つまり、外側ポリエチレン接着性フィルム5とポリエチレンフィルム6からなり、ポリエチレンフィルム6とポリエチレンテレフタレート製皮膜2の間にウレタン系接着剤7が介在された構成とされている。

内側ポリエチレン接着性フィルム4および外側ポリエチレン接着性フィルム5としては、酸変性ポリオレфин組成物からなるものが挙げられる。また、ポリエチレンフィルム6としては、低密度ポリエチレン、リニア低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンを

用いることができるが、弾力性が向上するという観点から低密度ポリエチレンまたはリニア低密度ポリエチレンを用いるのが好ましい。さらに、メタロセン触媒で機械的強度を向上させたものを用いても良い。

[0033] さらに、そのポリエチレンテレフタレート製皮膜2のうち、コア1の外周面F2に位置する皮膜2の一部、具体的には、面取り1a部分を除いて、コア1の先端部の外表面が、図2において「L」で示す幅にわたってシリコーン8により被覆されていて、図外容器の口に対して円滑に摺動するように構成されている。

このポリエチレンテレフタレート製皮膜2へのシリコーン8の被覆は、コロナ処理やプラズマ処理によりポリエチレンテレフタレート製皮膜2の表面を表面処理した後、シリコーン8を塗布することで容易に被覆することができる。その際、シリコーン8を単独で塗布するよりも、シリコーン8に滑剤を添加して塗布するのが好ましい。

ただし、このシリコーン8は容器の口に対する滑りを改良して、容器用栓の抜き差しを円滑にするためのものであり、したがって、必ずしも必要なものではない。

[0034] 仮にシリコーン8の皮膜を設けるのであれば、それに添加する滑剤としては、脂肪酸アミド、多価アルコールの脂肪酸エステルおよびその誘導体、微粒子状のポリエチレン系滑剤、または、シリコーン微粒子の中から選ばれた1種または2種以上の物質が好ましい。脂肪酸アミドとしては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミドなどがある。また、多価アルコールの脂肪酸エステルおよびその誘導体としては、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエートなどがある。

そして、コア1の取り付け穴1b内にガラス傘9から突設の突起9aが挿入されて、接着剤10によりコア1の上端にガラス傘9が取り付けられるとともに、コア1の上端とガラス傘9の下面との当接部分が、合成樹脂製のワッシャーシール11により覆われて、ウイスキー用の栓が形成されている。

[0035] このようなウイスキー用の栓を製造するには、図4に示すように、接液面F1に対応するポリエチレン系の第1フィルムとしての内側ポリエチレン接着性フィルム4、接液面F1および外周面F2に対応するポリエチレン系の第2フィルムとしての外側ポリエチレン接着性フィルム5、および、ポリエチレンフィルム6、ポリエチレンテレフタレート製皮

膜2となるポリエチレンテレフタレート製のフィルム2aを使用するのであり、ポリエチレンテレフタレート製フィルム2aの内面には、ウレタン系接着剤7によってポリエチレンフィルム6がドライラミネート法により予め接着されている。

このようなフィルムを使用し、まず、図5に示すように、コア1の接液面F1に対応した形状を有して130°C程度に加熱された熱板12上に内側ポリエチレン接着性フィルム4とコア1を押し付けて、コア1の接液面F1に内側ポリエチレン接着性フィルム4を接着し、図6に示すように、その上からコア1の接液面F1と外周面F2に外側ポリエチレン接着性フィルム5を熱融着により接着する。

[0036] そして、図7に示すように、ポリエチレンテレフタレート製フィルム2aとポリエチレンフィルム6からなるラミネートフィルムを張った状態で周囲を抑え、コア1の外径よりも小さい径を有して150°C程度に加熱された金型13内にラミネートフィルムとコア1を圧入して加圧圧着するのである。

それによって、内側ポリエチレン接着性フィルム4、外側ポリエチレン接着性フィルム5、ポリエチレンフィルム6、および、ポリエチレンテレフタレート製フィルム2aが熱融着され、図3に示したように、内側ポリエチレン接着性フィルム4、外側ポリエチレン接着性フィルム5、および、ポリエチレンフィルム6が一体化してポリエチレン系接着層3となり、ポリエチレンテレフタレート製フィルム2aがポリエチレンテレフタレート系皮膜2となって、そのポリエチレンテレフタレート系皮膜2がコア1の接液面F1と外周面2の全面にわたって強固に接着される。

[0037] それと同時に、コア1の接液面F1にコルク独特の微小な凹入部がある場合には、内側ポリエチレン接着性フィルム4が溶融して凹入部内に入り込むので、接液面F1におけるポリエステル系皮膜2へのピンホールの発生が回避される。

その後、コア1を金型13から取り出すと、コア1の復元によって、ポリエチレンテレフタレート系皮膜2が延伸した状態でコア1に外嵌され、その後、必要に応じてコア1の先端部の外表面をシリコーン8により被覆し、コア1にガラス傘9とワッシャーシール11を取り付けるのである。

なお、図示はしないが、このウイスキー用栓において、取り付け穴1bの内周面や上面もポリエチレンテレフタレート製皮膜2により完全に被覆することもでき、その場合に

は、コア1が外部に対して完全に遮断された状態となり、コア1による内容物への悪影響が皆無となる。

[0038] つぎに、本発明の効果を確認するために各種の実験を行ったので、その実験の一部について図8を参照して言及する。

図8に示す実施例1～4および比較例1～4は、内側ポリエチレン接着性フィルム4、外側ポリエチレン接着性フィルム5、および、ポリエチレンフィルム6とポリエチレンテレフタレート製フィルム2aからなるラミネートフィルムを使用して本発明の製法により製造した容器用栓の測定結果である。

これらの実施例と比較例において、内側ポリエチレン接着性フィルム4と外側ポリエチレン接着性フィルム5との膜厚は図8にそれぞれ示すとおりであり(図表中、内側PEが内側ポリエチレン接着性フィルムを示し、外側PEが外側ポリエチレン接着性フィルムを示す)、比較例1と比較例4は内側ポリエチレン接着性フィルム4を使用しなかった。

[0039] また、これら実施例と比較例において、ポリエチレンフィルム6とポリエチレンテレフタレート製フィルム2aからなるラミネートフィルムは同じものを使用した。具体的には、 $70 \mu m$ のポリエチレンフィルム6と $20 \mu m$ のポリエチレンテレフタレート製フィルム2aからなるラミネートフィルムを使用した。

そして、上述した製法に従ってそれぞれ4つずつ容器用栓を製造し、ポリエチレン系接着層(図表中、PEで示す)とポリエステル系皮膜(図表中、PETで示す)の厚さ、および、PEとPETの合計厚さを測定し、かつ、浸透試験によりコアの接液面F1におけるピンホールの有無を検出し、漏れ試験により外周面F2における「しわ」の有無を検出するとともに、外観上においても考察を加えた。

[0040] 各試験の具体的な評価方法としては、浸透試験は、液を充填した瓶に試料を打栓し 45°C で一週間保管したのち目視にて判定し、コルクへの液の浸透が見られなければ○、コルクへの液の浸透が見られれば×とした。

漏れ試験は、液を充填した瓶に試料を打栓し 45°C で一週間保管したときの重量減少から漏れ量を算定し、液の漏れ量が 0.03g 未満であれば○、液の漏れ量が 0.03g 以上であれば×とした。

また、外観は、目視にて判定を行い、表面に凹凸がなくコルクが鮮明に見えれば○、表面に凹凸があるか、または、コルクが鮮明に見えなければ×とした。

[0041] PEとPETの厚さの測定は、図8の左上の図を参照して、A～Fで示す6つの部位でそれぞれ複数箇所測定して、その平均値を示した。なお、本実験においてPEとPETの厚さは、キーエンス社製超深度形状測定顕微鏡VK8500を用い、試料断面を1000倍に拡大して測定した。

Aは接液面F1の中央部位、つまり、接液面F1から面取り1a部分を除いた部分であり、Bは面取り1a部分と中央部位Aとの境界部位であり、Cは面取り1aのほぼ中央近くの部位であり、Dは面取り1a部分と外周面F2との境界部位であり、Eは外周面F2のうちの接液面F1寄りの外周部位、つまり、外周部F2のうちの面取り1a近くの部分であり、Fは外周面F2のうちの接液面F1から離れた外周部位である。

[0042] この実験結果から下記の事実が判明した。

[0043] (a) 接液面の中央部位AにおけるPE厚さに関し、比較例1における $69\mu\text{m}$ でピンホールの発生に起因する浸透が認められたのに対し、実施例1の $90\mu\text{m}$ で浸透は認められなかった。したがって、中央部位AにおけるPE厚さの下限は $80\mu\text{m}$ 程度と考えられる。

また、比較例2における $312\mu\text{m}$ のPEで不透明となり、コアのコルクをはつきり確認できずに商品価値が低下するのに対し、実施例4の $281\mu\text{m}$ ではコアのコルクをはつきり確認することができた。したがって、中央部位AにおけるPE厚さの上限は $300\mu\text{m}$ 程度と考えられる。

この結果から、PEの層厚は、接液面の中央部位Aにおいて $80\sim300\mu\text{m}$ になるよう設定する必要がある。

[0044] (b) 外周面のうちの接液面寄りの外周部位EにおけるPE厚さに関し、比較例3における $65\mu\text{m}$ で凹凸の発生による外観不良が認められたのに対し、実施例2の $72\mu\text{m}$ で外観不良は認められなかった。したがって、外周部位EにおけるPE厚さの下限は $70\mu\text{m}$ 程度と考えられる。

また、比較例4における $117\mu\text{m}$ で「しわ」の発生に起因する漏れが確認されたのに対し、実施例4の $96\mu\text{m}$ で漏れは確認されなかった。したがって、外周部位Eにおける

るPE厚さの上限は100 μ m程度と考えられる。

この結果から、PEの層厚は、外周面のうちの接液面寄りの外周部位Eにおいて70 \sim 100 μ mになるように設定する必要がある。

- [0045] (c) 接液面の全面、つまり、接液面の中央部位A、中央部位Aと面取りとの境界部位B、および、面取りのほぼ中央近くの部位CにおけるPE厚さに関し、比較例1の境界部位Bにおける24 μ mでピンホールの発生に起因する浸透が認められた。これにより、接液面においては、PEの層厚が一定以上必要であることが解り、コアの表面の凹入部の大きさをも勘案すれば、PEの層厚は、接液面の全面において30 μ m以上になるように設定する必要がある。
- [0046] (d) 中央部位Aと外周部位EにおけるPE厚さの関係に関し、比較例1では中央部位Aの69 μ mに対し外周部位Eで74 μ mであり、外周部位Eでの厚みの方が厚く、浸透が認められた。したがって、中央部位Aにおける層厚の方が外周部位Eにおける層厚よりも厚くなるように設定するのが望ましい。

一方、極端に中央部位Aにおける層厚を外周部位Eにおける層厚よりも厚くすれば、外観上の問題も起こり、また、コストの面からも非効率である。

実施例1では90と74 μ mであり、中央部位Aにおける層厚の方が16 μ m厚く、浸透も漏れも認められず、外観上も問題はない。したがって、中央部位AにおけるPEの層厚は、外周部位Eにおける層厚よりも10 μ m以上厚い層厚を有するように設定するのが望ましい。

- [0047] なお、浸透が認められた内側ポリエチレン接着性フィルムを使用しなかった比較例につき、顕微鏡で観察したところ、ピンホールの存在が確認された。

ピンホールPHは、図9に模式的に示すように、コア1の表面にコルク独特の微小な凹入部14がある場合、成形直後に(a)に示す状態であった皮膜2と内側ポリエチレン接着性フィルム4がない接着層3が、冷却に伴う吸引作用で(b)に示すように凹入部14内へと引き込まれ、接着層3のみならず皮膜2にも微小な孔が開いたものであった。

それに対し、実施例のものでは、図10の(a)と(b)に示すように、たとえ凹入部14があっても、内側ポリエチレン接着性フィルム4が溶融して凹入部14内へ入り込むため

、少なくとも皮膜2に孔が開くことはなく、両者の差異が顕微鏡による観察で確認された。

[0048] [別実施形態]

(1)先の実施形態では、容器用栓としてウイスキー用の栓を例示して説明したが、本発明に係る容器用栓とその製法は、ワイン用の栓をはじめとして、各種のアルコール飲料やその他の飲料用、さらには、化粧品などのような各種の液体を収納するガラスや陶器製容器の口を閉鎖する容器用栓にも適用することができる。

また、コア1を天然コルクや圧搾コルクにより形成した例を示したが、コルク以外にも、例えば、天然のゴムや合成ゴム、あるいは、木製チップの成型品、さらには、ポリエステル系樹脂またはポリエチレン系樹脂を主成分とする合成樹脂など、容器用栓のコアに必要な適度の弾性を備えた各種の弾性体により形成することができる。

[0049] (2)先の実施形態では、ポリエチレン系皮膜2としてポリエチレンテレフタレート製の皮膜を例示して説明したが、それ以外にも、例えば、ポリブチレンテレフタレート、熱可塑性ポリエチレンエラストマーなどのポリエチレン系樹脂や、そのようなポリエチレン系樹脂を主成分とする各種の合成樹脂により形成することもできる。

また、容器用栓を製造するに際し、ポリエチレン系フィルムとして、内側に位置する第1フィルム4と外側に位置する第2フィルム5との2枚のフィルムを使用し、第1フィルム4を接着した後に第2フィルム5を接着して製造した例を示したが、第1フィルム4と第2フィルム5を重ねて接着するなどして同時に接着して製造することもできるし、また、接液面F1に対応する部分が外周面F2に対応する部分よりも厚みの厚い1枚のフィルムを使用して製造することもできる。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明に係る容器用栓とその製法は、ウイスキーやワインの容器に使用する栓をはじめとして、各種のアルコール飲料やその他の飲料用、さらには、化粧品などのような各種の液体を収納するガラスや陶器製容器の口を閉鎖する容器用栓およびその製法として利用することができる。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]ウイスキー用栓の分解斜視図

[図2]ウイスキー用栓の一部断面図

[図3]ウイスキー用栓の要部を模式的に示した拡大断面図

[図4]ウイスキー用栓の製造に使用するフィルムの断面図

[図5]ウイスキー用栓の製造過程を示す断面図

[図6]ウイスキー用栓の製造過程を示す断面図

[図7]ウイスキー用栓の製造過程を示す斜視図

[図8]効果確認のための実験結果を示す図表

[図9]ピンホールが発生するメカニズムを示す模式図

[図10]ピンホールが発生しないメカニズムを示す模式図

符号の説明

- [0052]
- 1 コア
 - 2 ポリエステル系皮膜
 - 2a ポリエステル系フィルム
 - 3 ポリエチレン系接着層
 - 4 ポリエチレン系の第1フィルム
 - 5 ポリエチレン系の第2フィルム
 - A 接液面の中央部位
 - E 外周面のうちの接液面寄りの外周部位
 - F1 コアの接液面
 - F2 コアの外周面

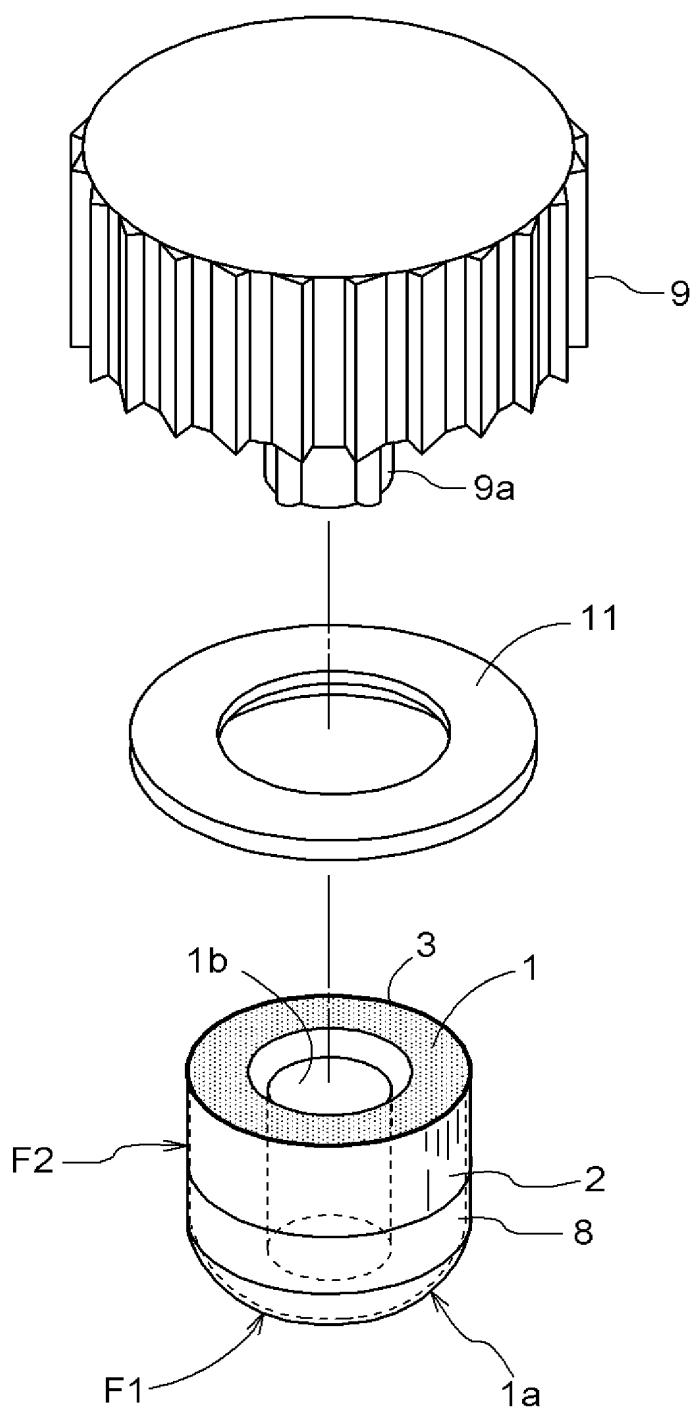
請求の範囲

- [1] 弹性体からなるコアの接液面および接液面に連なる外周面が、合成樹脂製の皮膜により被覆されて形成されている容器用栓であって、
前記皮膜がポリエステル系樹脂またはポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系皮膜であり、そのポリエステル系皮膜が、ポリエチレン系樹脂またはポリエチレン系樹脂を主成分とするポリエチレン系接着層を介して前記コアの接液面および外周面に接着されていて、前記ポリエチレン系接着層の層厚が、前記接液面の中央部位において80～300 μm 、前記外周面のうちの接液面寄りの外周部位において70～100 μm であり、さらに、前記接液面の全面において30 μm 以上の層厚を有する容器用栓。
- [2] 前記中央部位におけるポリエチレン系接着層が、前記外周部位におけるポリエチレン系接着層よりも10 μm 以上厚い層厚を有する請求項1に記載の容器用栓。
- [3] 前記接液面におけるポリエチレン系接着層が2層からなり、前記外周面におけるポリエチレン系接着層が1層からなる請求項1に記載の容器用栓。
- [4] 前記ポリエステル系皮膜がポリエチレンテレフタレート製皮膜である請求項1に記載の容器用栓。
- [5] 弹性体からなるコアの接液面および接液面に連なる外周面が、合成樹脂製の皮膜により被覆されて形成されている容器用栓の製法であって、
前記皮膜としてポリエステル系樹脂またはポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系フィルムを使用し、そのポリエステル系フィルムを張って、かつ、加熱した状態で前記コアを圧入して延伸させ、前記ポリエステル系フィルムと前記コアの接液面および外周面とを前記接液面に対応する部分が他の部分よりも厚いポリエチレン系樹脂またはポリエチレン系樹脂を主成分とするポリエチレン系接着層を介して接着して製造する容器用栓の製法。
- [6] 前記皮膜としてその内面に皮膜側ポリエチレン系接着形成層を接着したポリエステル系皮膜を使用し、前記コアとしてその接液面および外周面にコア側ポリエチレン系接着形成層を接着したコアを使用して、前記皮膜側とコア側とのポリエチレン系接着形成層を一体的に熱融着させて前記ポリエチレン系接着層を形成して製造する請求

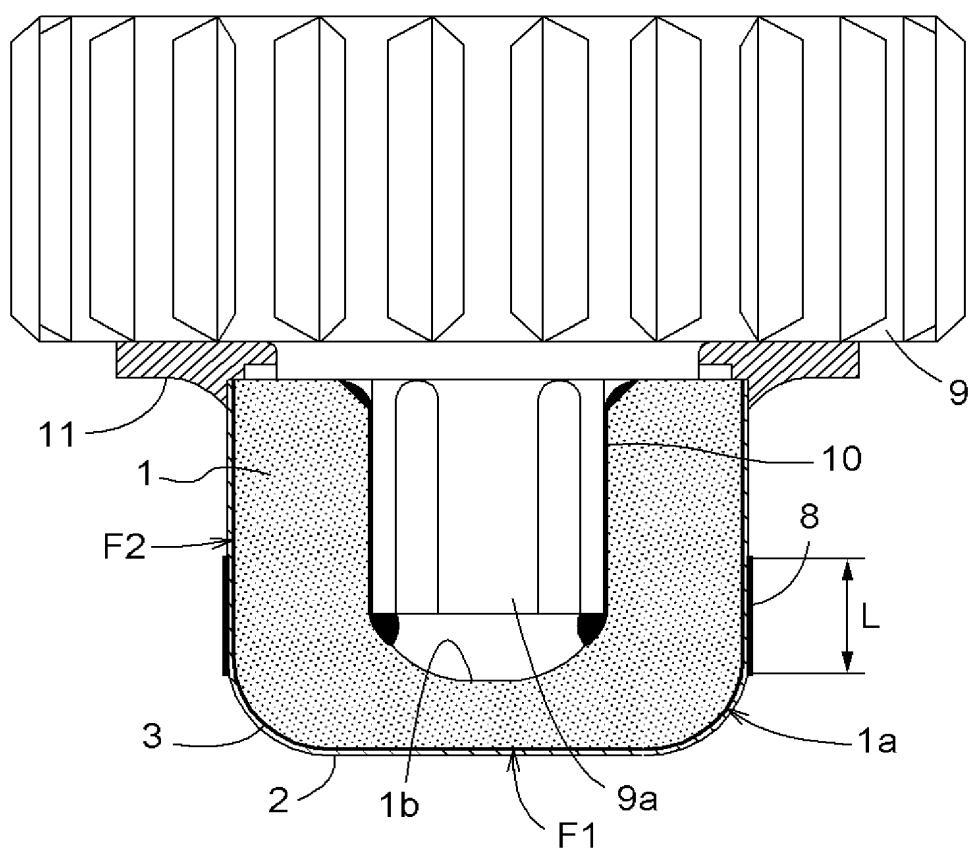
項5に記載の容器用栓の製法。

- [7] 前記コア側ポリエチレン系接着形成層が、前記接液面に対応する第1フィルムと前記接液面および外周面に対応する第2フィルムとの少なくとも2枚のフィルムからなる請求項6に記載の容器用栓の製法。
- [8] 前記コアの接液面に前記第1フィルムを接着した後、前記コアの接液面と外周面に前記第2フィルムを接着することで前記コア側ポリエチレン系接着形成層を形成する請求項7に記載の容器用栓の製法。
- [9] 前記皮膜としてその内面に前記皮膜側ポリエチレン系接着形成層をドライラミネート法にて接着したポリエステル系皮膜を使用する請求項6に記載の容器用栓の製法
 -

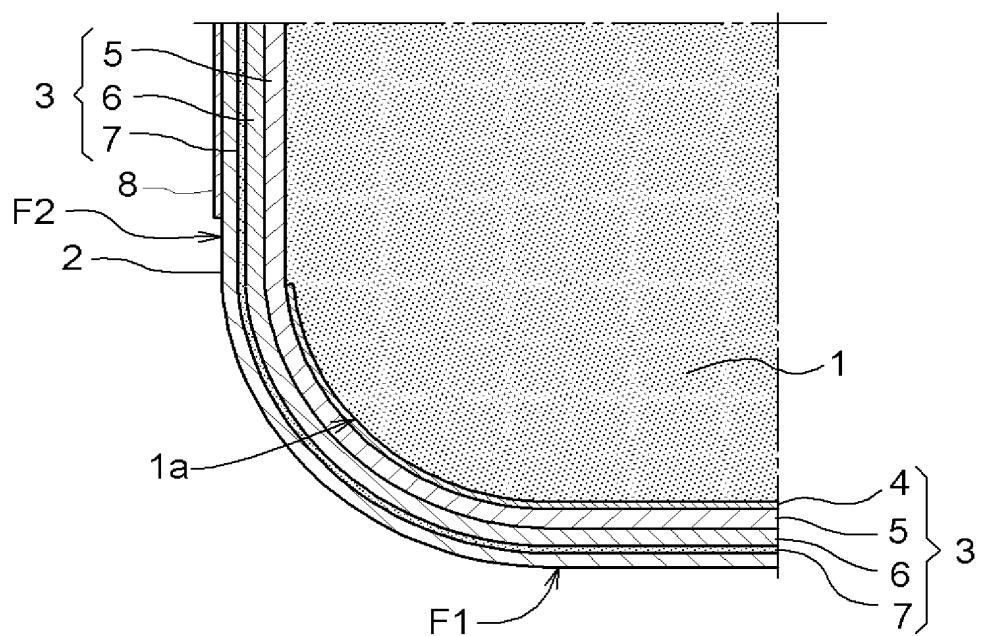
[図1]



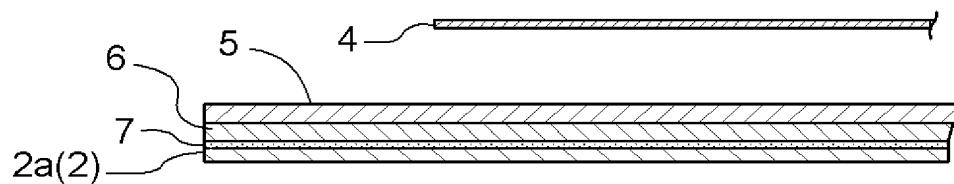
[図2]



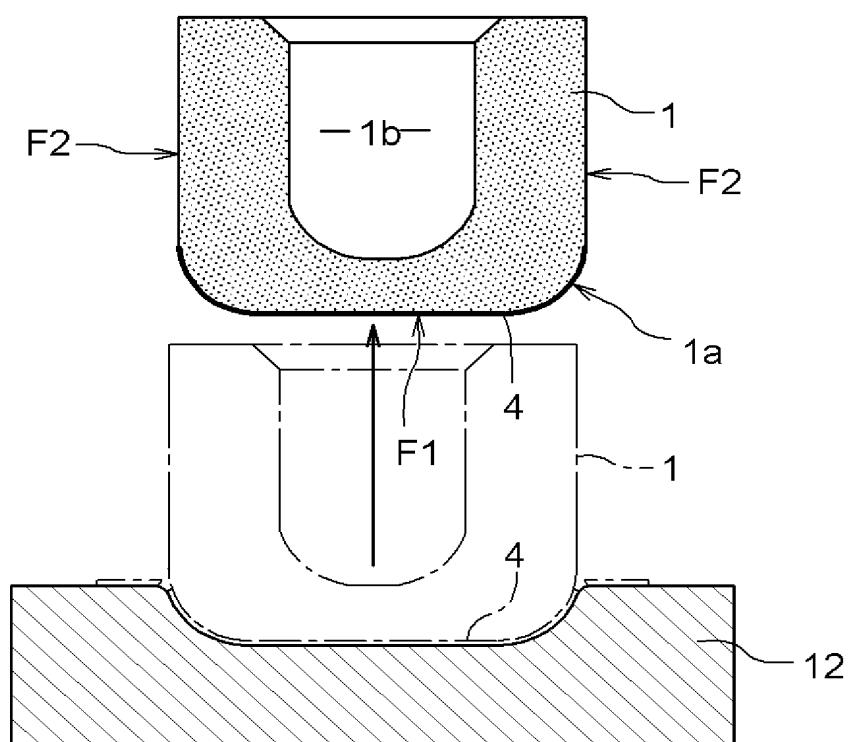
[図3]



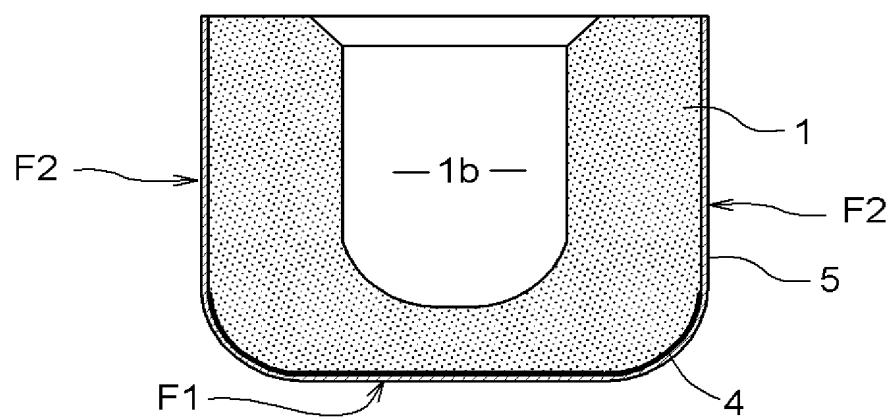
[図4]



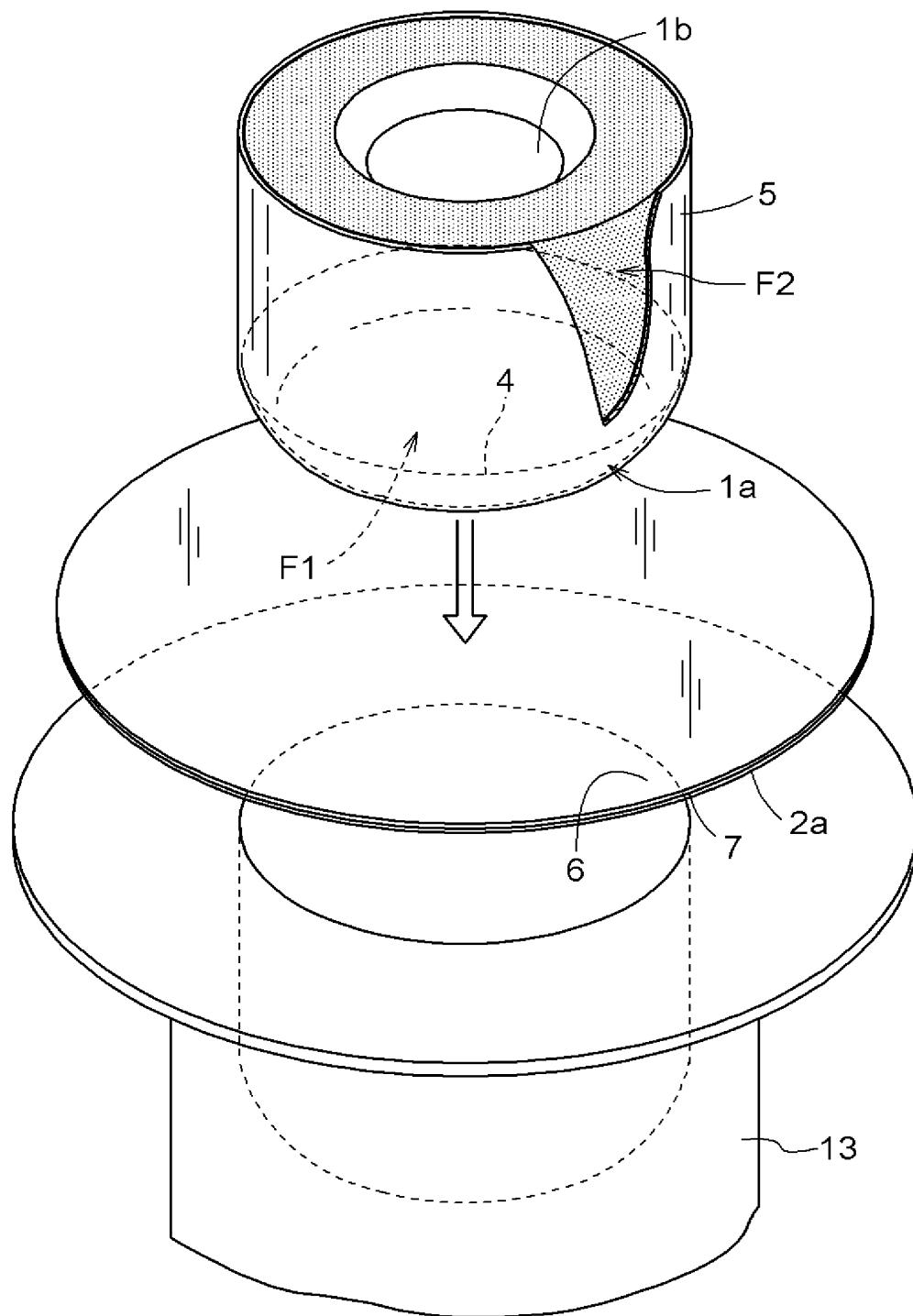
[図5]



[図6]



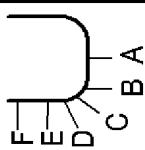
[図7]



[図8]

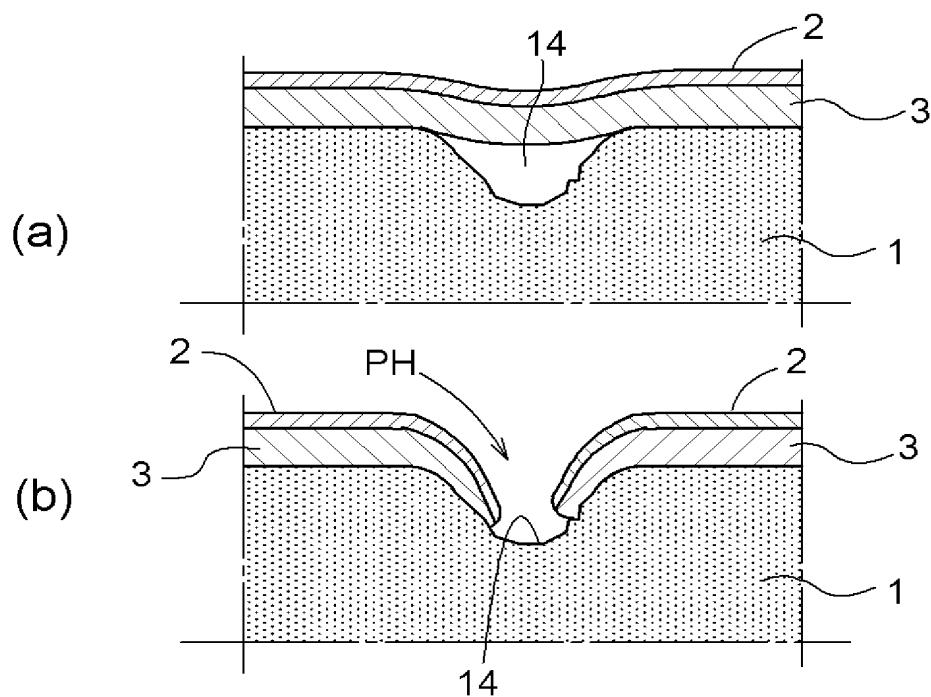
単位: μm

測定部位	実施例1			実施例2			実施例3			実施例4		
	内側PE:15,外側PE:30			内側PE:45,外側PE:30			内側PE:80,外側PE:40			内側PE:150,外側PE:50		
	PE	PET	合計	PE	PET	合計	PE	PET	合計	PE	PET	合計
A	90	20	110	116	20	136	167	18	185	281	19	300
B	31	15	46	38	17	55	74	14	88	105	15	120
C	101	16	117	167	18	185	139	17	156	280	17	297
D	23	9	32	34	8	42	28	12	40	44	10	54
E	74	9	83	72	9	81	82	11	93	96	8	104
F	73	10	83	75	10	85	87	11	98	98	9	107
外観	○			○			○			○		
浸透試験	○			○			○			○		
漏れ試験	○			○			○			○		

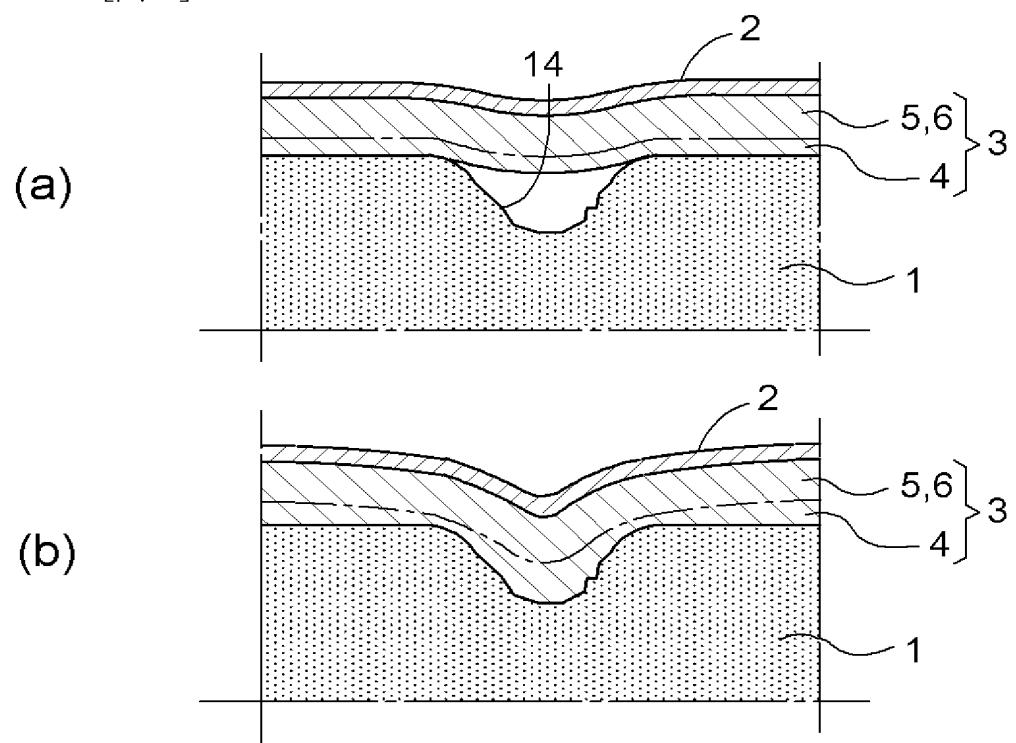


測定部位	比較例1			比較例2			比較例3			比較例4		
	内側PE:なし,外側PE:30			内側PE:210,外側PE:40			内側PE:55,外側PE:20			内側PE:なし,外側PE:75		
	PE	PET	合計	PE	PET	合計	PE	PET	合計	PE	PET	合計
A	69	17	86	312	20	332	117	18	135	120	19	139
B	24	10	34	147	17	164	35	14	49	37	12	49
C	93	12	105	342	18	360	145	13	158	172	17	189
D	20	8	28	54	13	67	20	10	30	35	9	44
E	74	8	82	85	11	96	65	9	74	117	9	126
F	77	10	87	88	11	99	66	9	75	121	11	132
外観	×			×			×			○		
浸透試験	×			○			○			○		
漏れ試験	○			○			○			×		

[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B65D39/18, 39/04, B29C51/12, 63/04, 65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B65D39/00-39/18, B29C51/12, 63/04, 65/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 5-124665 A (Nagayanagi Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 May, 1993 (21.05.93), Par. Nos. [0010] to [0018]; Figs. 9 to 12 (Family: none)	<u>1-2, 4-6, 9</u> <u>3, 7-8</u>
Y	WO 2003/031276 A1 (Kabushiki Kaisha Polymer Systems), 17 April, 2003 (17.04.03), Page 4, line 22 to page 15, line 26; Fig. 7 & JP 2003-112114 A & JP 2003-117991 A	1-2, 4-6, 9
A	WO 2003/074379 A2 (BACCHUS WINE CLOSURES LTD.), 12 September, 2003 (12.09.03), Page 5, line 1 to page 10, line 25; Fig. 1 & EP 1487710 A3	1, 4-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2005 (05.04.05)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2005/001806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002/022453 A2 (THE DOW CHEMICAL CO.) , 21 March, 2002 (21.03.02) , Page 4, lines 12 to 30 & AU 9076301 A & EP 1318947 A1 & US 2003/0031881 A1 & US 2004/0105954 A1	1, 4
A	JP 2003-334234 A (Otsuka Pharmaceutical Factory, Inc.) , 25 November, 2003 (25.11.03) , Par. Nos. [0011] to [0016] (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ B65D39/18, 39/04, B29C51/12, 63/04, 65/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ B65D39/00-39/18, B29C51/12, 63/04, 65/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 5-124665 A (永柳工業株式会社) 1993. 05. 21, 段落【0010】-【0018】, 図9-12	1-2, 4-6, 9
--		--
A	(ファミリーなし)	3, 7-8
Y	WO 2003/031276 A1 (株式会社ポリマーシステムズ) 2003. 04. 17, 第4頁第22行-第15頁第26行, 図7	1-2, 4-6, 9
	& J P 2003-112114 A	
	& J P 2003-117991 A	

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 2005

国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

石田 宏之

3N

3214

電話番号 03-3581-1101 内線 3361

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2003/074379 A2 (BACCHUS WINE CLOSURES LIMITED) 2003. 09. 12, 第5頁第1行—第10頁第25行, 図1 & EP 1487710 A3	1, 4-6
A	WO 2002/022453 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 2002. 03. 21, 第4頁第12行—第30行 & AU 9076301 A & EP 1318947 A1 & US 2003/0031881 A1 & US 2004/0105954 A1	1, 4
A	JP 2003-334234 A (株式会社大塚製薬工場) 2003. 11. 25, 段落【0011】—【0016】 (ファミリーなし)	9